

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-191088
(43)Date of publication of application : 09.07.1992

(51)Int.CI. B41M 5/26

(21)Application number : 02-321125 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 27.11.1990 (72)Inventor : FUKUI SATOSHI
ETO YOSHINOBU

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermal recording material having a protective layer formed as a uniform continuous film and excellent in oil resistance by using a polymer emulsion containing benzyl alcohol and/or 2,2,3-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate as a film forming aid in the protective layer.

CONSTITUTION: A thermal recording material is obtained by providing a thermal color forming layer containing a basic dye and a developer capable of developing color upon the contact with the basic dye on a support and providing a protective layer thereon. The protective layer contains a polymer emulsion containing benzyl alcohol and/or 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate as a film forming aid. By adding the film forming aid to a resin, film forming temp. is lowered and a uniform film is formed and, as a result, the protective layer excellent in oil resistance can be formed. The film forming aid is added so as to become 2-40% by wt. of the solid of the polymer emulsion. When the content of the film forming aid is little, film forming properties are insufficient and, when said content is too much, the properties of the film are damaged and oil resistance becomes insufficient.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP04-191088A

*** NOTICES ***

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by CROSS LANGUAGE CO. LTD. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings are not translated.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. On support, at least one kind of basic stain, feeling heat coloring layer containing the developer which said basic stain is come in contact with, and can do coloration is provided with, in the thermal recording material which, thereupon, was provided with protective layer, thermal recording materials, wherein benzine alcohol and the high polymer emulsion which contained 2, 2, 4-1, 3-trimethyl-pentanediol monoiso spots rates are included as 造膜助剤 in said protective layer.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**[Industrial Application Field]**

The present invention is related to thermal recording materials.

Even more particularly, if it says in detail, the present invention is related to the thermal recording material which improved fading or coloring occurring during an archive of thermal recording pictorial image.

[Prior Art]

Paper, synthetic paper, a film are used as support, thermal recording material is known as the recording material that formation succeeded in getting feeling heat coloring layer doing coloring at heat time.

For example, besides, adhesive uses suitable solvent with additive such as calcium carbonate, pigment such as clay, waxes, antifoamer as necessary, and, as for the thermal recording materials (an abrasive sheet), the normal colorlessness or development characteristics substance that coloring succeeds in getting color development characteristics substance and coloring characteristics substance such as leuco dyes of a pale color at heat time forms phenolic substance such as boric acid, oxalic acid, acidic product such as tartaric acid or naphthol, 2, 2- bis (p-hydroxyphenyl) propane, catechol, resorcin with feeling heat coloring layer formation fluid, swabbing dries on support such as paper, and is produced the fluid.

In this way,

Provided thermal recording materials are used as recording use in electronic calculator,

medical measurement hardware, facsimile, automatic ticket vendor, CD/ATM in depth.

However,

As for this kind of thermal recording materials, there is shortcoming in conservation stability conventionally with a color development part, having not yet occurred-colored department.

In other words,

When plastic such as poly, polyvinylidene chloride touches a feeling fever layer first surface, coloring part fades by plasticizer and stabilizer, additive included by the end of plastic, and having not yet occurred color part does not do coloring.

By way of example only,

When it is left unattended several hours, and thermal recording material is saved in the condition which a bag of a product made in polyvinylchloride can be entered, and can touch a bag directly for extended period, coloring pictorial image disappears in a feeling fever layer first surface with a plastic eraser.

In addition,

There is inconvenience such as discharge by a fingerprint, discharge with a highlighter, too.

In addition,

In the having not yet occurred-colored department, drip does organic solvent by the end of conservation by mistake to do coloring by organic solvent such as alcohol and toluene, ethyl acetate easily, and having not yet occurred color part does coloring when is done exposure by steam of organic solvent, with recording image, it gets impossible to be distinguished.

It is necessary to avoid use to have color development of a having not yet occurred-colored department, and use of bonding adhesive including organic solvent is awkward.

For example, as for providing a thermal recording layer first surface with protective layer to improve conservation stability of thermal recording materials, much proposal such as 56-126193 Japanese Patent Laid-Open No. number bulletins, 59-232893 Japanese Patent Laid-Open No. number bulletins, 60-99696 Japanese Patent Laid-Open No. number bulletins is done.

When, for example, such a protective layer comes in contact with a film of poly directly, permeation to feeling heat coloring layer of plasticizer included by the end of a film is inhibited, though coloring division prevents the situation that discharge does, it is extremely effective.

In addition,

Penetration for oil such as salad oil can be restrained by protective layer, too, achromatizing by an oil can be prevented.

Basic character needed as for many of proposal made till now by protective layer, for example

Color development can place having not yet occurred-colored department (1), this thing (referred to as character which prevents permeation to feeling heat layer of the substance which seems to be organic solvent and plasticizer, the oil which tend to make color development part fade, oil resistance).

(2) When water bonded, the dissolution of protective layer coating does not happen, this thing (referred to as character which does not occur problem such as blocking by aqua, water resistance).

(3) A thing with a little depression of print density by effect of protective layer.

(4) On the occasion of a heat print, that スティッキング to a thermal head, a refuse adhesion bond and abrasion of head do not get up is going to be satisfied, the trial which is going to balance such a character is done by dividing protective layer than two levels so that is watched at 2-2439 Japanese Patent Publication No. number bulletins.

Other than waxes or the pigment which it was added water resistance in by, even more particularly, polymerizing adhesive protective layer installed in such a thermal recording materials applied solvent resistance and to bond other materials, the adhesive for the purpose of preventing crosslinking agent to develop, スティッキング to a thermal head, excellence and antifoamer to do, viscosity modifier were blended into coating characteristics of protective layer.

However,

When high polymer molecule emulsion was used in protective layer such as the above suggested conventionally, it was difficult to make form uniform continuous coating, and pin-hole was easy to be produced.

Plasticizing material and an oil seep from this pinhole, there was the problem which function as protective layer cannot develop enough.

[Problems to be solved by the Invention]

The present invention is directed to providethermal recording material having oil resistance superior by protective layer forming uniform continuous coating.

[Means to solve the Problems]

As a result of included wide materials retrieval, and having continued studying in various ways to solve the problem that people of present invention mentioned above, that superior oil resistance can be developed in what the high polymer emulsion which contained benzyl alcohol and 2, 2, 4- 1, 3- trimethyl - pentanediol thing iso spots rate as 造膜助剤 by the end of protective layer is used as is found, the present invention gets possible to be completed.

For example of high polymer molecule emulsion to use with the present invention, styrene butadiene latex, acrylonitrile butadiene latex, styrene acryl system emulsion, polyvinylidene chlorides latex can be given.

It is desirable that glass transformation temperature is high so that it is desirable for molecular weight to be big for oil resistance expression, and スティッキング to a thermal

head is hard to occur again.

However,

Minimum film forming temperature becomes high in high molecular weight, high polymer molecule emulsion of high glass transformation temperature, and coat defect such as pin-hole is easy to become produce so that 造膜性 becomes bad.

According to the present invention,

造膜温度 is decreased by adding 造膜助剤 in such a resin, it was able to be done with superior protective layer of oil resistance by forming uniform coating.

For 造膜助剤, benzyl alcohol and 2, 2, 4- 1, 3- trimethyl - pentanediol monoiso spots rates are incorporated.

Coloring put big only feeling heat layer in 造膜性改善効果, and glycol ethers such as monoalkylether, mono alkyl ether of diethylene glycol of the ethylene glycol which is usually used as 造膜助剤 has shortcoming to wake up ground bloom.

In addition,

Dicarboxylate such as dibutyl phthalate, dioctyl phthalate obstructs coloring of feeling heat layer so that the back that protective layer is applied, and dry remains by the end of protective layer, and there is problem to make coloring pictorial image fade again.

There was not building-up of such a problem and the people of present invention found that benzyl alcohol, 2, 2, 4- 1, 3- trimethyl - pentanediol thing iso spots rate were effective as the thing that effect as film formation auxiliary was big.

In the present invention

2-40 % by weight is more desirable, and film formation auxiliary incorporates into 5-20 % by weight for solid content of high polymer molecule emulsion for the purpose of it being.

If with a little content, film formation characteristics are insufficient, and a property of coating is lost again when too much, oil resistance becomes insufficient.

In the present invention,

By the end of protective layer, pigment, crosslinking agent, waxes can be used together other than bonding adhesive except high polymer molecule emulsion except the present invention.

For bonding adhesive, polyvinyl alcohol, property modification polyvinyl alcohol, starch, a modified starch, casein, gelatine, a glue, polyamide, polyacrylamide, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose are given.

Organic synthesis pigment such as calcium carbonate, clay, purified talc, titanium oxide, magnesium carbonate, zinc oxide, aluminum silicate, silica, inorganic pigment such as aluminium hydroxide, starch graining, wheat flour, silicone resin, urea - formalin resin, phenol resin, melamine - formalin resin, epoxide resin, グアナミン・ホルマリン resin, polystyrene resin can be used as pigment.

For crosslinking agent to use in combination with bonding adhesive to improve water resistance, melamine, epoxy compounds, glyoxal, dimethylol urea, poly-aldehyde, Zr salt

can be given.

Higher fatty acid such as stearic acid, zinc stearate, calcium stearate, ベヘニン acid zinc, higher fatty acid metal salt such as aluminum stearate, stearic acid amide, oleic amide, erucic acid amide, higher fatty acid amide such as ベヘニン acid amide and the methylol apparition, polyethylene wax, paraffin wax, カルナバロウ, micro crystallin wax can be used as waxes.

In the present invention

For component of other thermal recording materials, any kind of thing used conventionally may be used.

For a basic stain to incorporate into the feeling fever color development layer, triaryl methane series color such as 3, 3- bis (p-dimethylaminophenyl) -6 - dimethylamino phthalide, three - diethylamino -6 - carbonyl -7 - phenylamino full Oran, three - dimethylamino -6 - carbonyl -7 - phenylamino full Oran, three - (N- cyclohexyl -N- methylamino) -6 - carbonyl -7 - phenylamino full Oran, three - dibutyl amino -7 - (o- chlorophenyl amino) full Oran, three - (N- ethyl -N- isoamyl) amino -6 - carbonyl -7 - phenylamino full Oran are given.

Developer has liquefaction - character to dissolve by means of rise of temperature and the basic color and character making it is touched, and do coloration should be had.

For a representative operative example, four - tert - butylphenol, four - acetyl phenol, four - tert - octyl phenol, 4, 4' - sec - re-den diphenol, four - phenylphenol, 4, 4' - dihydroxy - diphenyl-methane, 4, 4' - isopropylidene diphenol, hydroquinone, 4, 4' - cyclohexylidene diphenol, 4, 4' - dihydroxy diphenyl sulfides, 4, 4' - チオビス (six - tert - butyl -3 - methylphenol), 4, 4' - dihydroxy diphenyl sulfone, four - hydroxy -4' - isoproxy diphenylsulphon, four - hydroxybenzophenone, four - hydroxy dimethyl phthalate, four - hydroxybenzonate methyl, four - hydroxy ethyl benzoate, four - hydroxybenzoic acid propyl, four - hydroxybenzoic acid - sec - butyl, four - hydroxy benzoic acid phenylester, four - hydroxy benzyl benzoate, four - hydroxybenzoic acid tolyl, four - hydroxybenzoic acid chlorophenyl, phenolic chemical agent such as 4, 4' - dihydroxy diphenyl ether, benzoic acid, p- tert - butyl benzoic acid, trichloro benzoic acid, terephthalic acid, salicylic acid, three - isopropyl salicylic acid, three - tert - butyl salicylic acid, three - For example, organic acidic product such as salt with polyvalent metal such as zinc, magnesium, aluminium, calcium is given with benzil salicylic acid, three - (α - methylbenzyl) salicylic acid, aromatic carboxylic acid such as 3, 5- di- tert - butyl salicylic acid and these phenolic compound, aromatic carboxylic acid.

In thermal recording materials of the present invention, it is not particularly limited about the support materials which, thereupon, form the feeling fever color development layer either.

By way of example only,

Paper, pigment coated paper, synthetic fiber paper, a synthetic resin film can be used appropriately.

In general terms,

Paper is preferable.

Water is used as dispersive medium on preparing feeling fever color development layer formation coating fluid, it disperses, and color, coloring agent are done with coating fluid by grinder such as a jar mill, an atto cigarette lighter, Sand grinder.

2 - 40 % by weight of total solids is desirable, and, by the end of coating fluid to take, 5-25 % by weight uses starch, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, carboxymethyl-cellulose, gelatine, casein, gum arabic, polyvinyl alcohol, styrene / maleic anhydride copolymer salt, styrene butadiene copolymer emulsion as binder.

It does not interfere to add as necessary various auxiliary by the end of coating fluid.

By way of example only,

Dioctyl sulfo succinic acid sodium, sodium dodecylbenzenesulfonate, lauryl alcohol sulfuric ester sodium, dispersing agent such as fatty acid metal salt, others antifoamer, fluorescent dye, coloration color can be added both.

Pigment may be used together to whiten the feeling fever color development layer more.

For example, for pigment, clay, purified talc, heavy calcium carbonate, precipitated calcium carbonate, silica, calcium silicate, aluminum silicate, diatom soil, aluminium oxide, titanium dioxide, inorganic pigment such as zinc oxide, urea - formalin, phenol, epoxy, melamine, organic pigment with the use of グアナミン・ホルマリン resin can be used.

Keeping quality improver may be added to prevent color degradation after color development.

A compound of phenolic system is effective for such a keeping quality improver, for example, 1, 1, 3- tris (two - carbonyl -4 - hydroxy -5-t- butylphenyl) horsefly tongues, 1, 1, 3- tris (two - carbonyl -4 - hydroxy -5 - cyclohexyl phenyl) butane, 1, 1- screw (two - carbonyl -4 - hydroxy -5-t- butylphenyl) butane, 4, 4' - (one - phenyl-ethylidene) bisphenol, 4, 4- 1, 4' - [phenylenebis (one - methylethylidene)] bisphenol, 4, 4 1, 3- one ' - [phenylenebis (- methylethylidene)] bisphenol can be given, .)

For waxes, higher fatty acid such as stearic acid, zinc stearate, calcium stearate, ベヘニン acid zinc, higher fatty acid metal salt such as aluminum stearate, stearic acid amide, oleic amide, erucic acid amide, higher fatty acid amide such as ベヘニン acid amide, methylol can give fatty amide, polyethylene wax, paraffin wax, カルナバロウ, micro crystallin wax.

For example, paraben Jill biphenyl, dibenzyl terephthalate, one - hydroxy -2 - naphthoic acid phenyl, oxalic acid dibenzyl, adipic acid di-o- chloro benzil, 1, 2- di(three - methylphenoxy) ethane, oxalic acid di-p- chloro benzil, oxalic acid di-p- methylbenzyl can be used for sensitizing agent to improve with sensibility of thermal recording materials.

In thermal recording materials of the present invention, recording layer and formation manner of protective layer are not limited in particular.

By way of example only,

An air knife coating machine, a bulldozing blade coating machine can use suitable coating

applicator as manner to apply coating fluid.

The feeling fever color development layer forms for the purpose of, in general terms, becoming field of 2-12g/m² in dry weight.

It is desirable that protective layer forms for the purpose of becoming extent of 0.2g/m² - 6g/m² in dry weight.

Oil from a second surface and solvent, seepage of plasticizing material are greeted, and background layer can be provided for Karl control.

Even more particularly,

It does not interfere to take well-known a variety of measure provided with the undercoat layer with the feeling fever color development layer if necessary at all.

[Examples]

The present invention is explained below by an example more concretely.

The formation of the feeling fever color development layer

① A preparation of basic stain fluid dispersion A

Three - di-n- butylamino -6 - carbonyl -7 - phenylamino full Oran

40 part by weight

Polyvinyl alcohol 10% liquid 20 part by weight

Water 40 part by weight

A preparation of ② developer fluid dispersion B

4, 4' - isopropylidene diphenol 40 part by weight

Polyvinyl alcohol 10% liquid 20 part by weight

Water 40 part by weight

A preparation of ③ sensitizing agent fluid dispersion C

Oxalic acid di-p- methylbenzyl 40 part by weight

Polyvinyl alcohol 10% liquid 20 part by weight

Water 40 part by weight

Composition for preparations of A - C liquid was crushed to average particle diameter 0.5 μm in Sand grinder separately.

A preparation of ④ pigment fluid dispersion D

Precipitated calcium carbonate (brilliant 15, Shiraishi Kogyo Co., Ltd.)

40 part by weight

ヘキサメタリン acid soda 0.7% solution

60 part by weight

It dispersed with cowless fluid dispersion in this composition.

Even more particularly, as dispersion E, F liquid, 20% zinc stearate dispersion, 20% stearic acid amide dispersion were prepared.

In addition,

10% polyvinyl alcohol water solution was used as binder.

These dispersion and binder are used, and weight ratio rate after drying

A: B:C:D:E:F: polyvinyl alcohol =10:20:20:30:5:5:10

It is blended for the purpose of it is similar, and growing, coating fluid was made. Feeling heat coloring layer was formed on base paper support by means of this coating fluid was applied to base paper of 50g/m² for the purpose of amount of coating becoming 7g/m² after drying, and drying.

The formation of protective layer

High polymer molecule emulsion of the following compounding ratio was produced for the purpose of becoming density 45% by emulsion polymerization method.

Acrylonitrile	Part 65
Butylacrylate	Part 30
Methacrylic acid	Part 3
Hydroxyethyl methacrylate	Part 2

For solid content of this high polymer molecule emulsion, the thing which % by weight incorporated benzyl alcohol 10 into is done with high polymer emulsion A, the thing which % by weight incorporated 2, 2, 4- 1, 3- trimethyl - pentanediol thing iso spots rate 10 into was made as high polymer emulsion B.

In addition,

For comparison purposes, a thing of film formation auxiliary naught adjunction was used as high polymer molecule emulsion C.

Coating does protective layer for the purpose of stearin zinc is used as kaolinite clay (a product made in 90, UW - EMC company), waxes as polyvinyl alcohol (more than Japanese composition Co., Ltd., NL -05, saponification degree 98.5), pigment, and weight after desiccation becoming 3g/m² as bonding adhesive else, super calender credit was performed.

Combination proportion of each materials of the time, oil resistance test consequence are shown to table 1.

Compounding ratio rate expresses at dry weight ratio.

After oil resistance was made in Matsushita Graphic Communication Systems Co., Ltd., and a close typesetting black print of seal character was done with UF -60, commercial salad oil is applied, 20 degrees Celsius, discharge condition after 24 hours were evaluated. Discharge is intense, and , X shows the level which can be judged when not practical in being the level that can be judged ○ has little discharge, and not to have any problem.

[Effects of the Invention]

An offer of thermal recording materials provided with superior protective layer of oil resistance was enabled with the present invention.

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-191088

⑮ Int. Cl.⁵
B 41 M 5/26

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成4年(1992)7月9日

6956-2H B 41 M 5/18

101 E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録材料

⑮ 特 願 平2-321125

⑯ 出 願 平2(1990)11月27日

⑰ 発明者 福井聰 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品研究所内

⑰ 発明者 江藤良信 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品研究所内

⑰ 出願人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号

明細書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも1種の塩基性染料と、該塩基性染料と接触して呈色し得る顔色剤とを含有する感熱発色層を設け、その上に保護層を設けた感熱記録材料において、該保護層に造膜助剤としてベンジンアルコール及び/又は2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートを含有した高分子エマルジョンを含むことを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、感熱記録材料に関する。さらに詳細にいえば、本発明は、感熱記録画像の保存中に発生する退色または発色を改善した感熱記録材料に関する。

〔従来の技術〕

紙、合成紙、フィルムなどを支持体として用い、

熱時発色する感熱発色層を形成せしめた記録材料として感熱記録材料が知られている。

感熱記録材料(シート)は、通常無色または淡色のロイコ染料などの発色性物質と該発色性物質を熱時発色せしめる顔色性物質、例えばホウ酸、シュウ酸、酒石酸などの酸性物質、またはナフトール、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、カテコール、レゾルシンなどのフェノール性物質などを接着剤、更には必要に応じて炭酸カルシウム、クレーなどの顔料、ワックス類、消泡剤などの添加剤と共に適当な溶剤を用いて感熱発色層形成液と成し、該液を紙などの支持体上に塗布、乾燥して製造される。

このようにして得られた感熱記録材料は、電卓、医療計測機器、ファクシミリ、自動券売機、CD/ATMなどにおける記録用として広範囲に使用されている。

しかし、従来この種の感熱記録材料は、発色部、未発色部とも保存安定性に欠点がある。すなわち、感熱層表面にポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリテ

ンなどのプラスチックが接触すると、プラスチック中に含まれている可塑剤や安定剤、添加剤などにより発色部が退色したり、未発色部が、発色しなくなったりする。

例えばプラスチック消しゴムを感熱層表面に数時間放置しておいたり、感熱記録材料をポリ塩化ビニル製のカバンに入れて長時間カバンに直接触れる状態で保存したりすると、発色画像が消えてしまう。また、指紋による消色、蛍光ペンによる消色などの不都合もある。

また、未発色部は、アルコールやトルエン、酢酸エチルなどの有機溶剤により容易に発色するため、保存中に有機溶剤を誤まって滴下したり、有機溶剤の蒸気に曝露されたりすると未発色部が発色し、記録画像との区別がつかなくなる。有機溶剤を含む接着剤の使用も、未発色部の発色が起るため使用を避ける必要があり不便である。

感熱記録材料の保存安定性を改良するため感熱記録層表面に保護層を設けることは例えば特開昭56-126193号公報、特開昭59-232

(4) 加熱印字に際し、サーマルヘッドへのステイッキング、カス付着およびヘッドの磨耗が起きないこと。

を満足させようとするものであり、特公平2-2439号公報にみられるように保護層を2層以上に分割することによりこうした性質をバランスさせようとする試みもなされている。

このような感熱記録材料に設けられる保護層は、耐溶剤性を付与し、かつ他の材料を接着するための接着剤、その接着剤をさらに高分子化することで耐水性を発現するための架橋剤、サーマルヘッドへのスティッキングなどを防止する目的で添加されるワックス類や顔料などの他、保護層の塗工性を良好とするための消泡剤、粘度調節剤などが配合されたものであった。

しかしながら、従来提案された上記のような保護層に高分子エマルジョンを使用すると、均一な連続皮膜を形成させることが困難であり、ピンホールを生じやすかった。このピンホールから可塑剤や油分が浸透し、保護層としての機能が充分に発

893号公報、特開昭60-99696号公報など数多くの提案がなされている。

こうした保護層は、例えばポリ塩化ビニルのフィルムと直接接触する場合、フィルム中に含まれている可塑剤の感熱発色層への浸透を抑制し、発色部分が消色するのを防ぐのに極めて有効である。またサラダオイルなどの油分の浸透も保護層により抑制でき、油分による消色を防ぐことができる。

これまでなされた提案の多くは保護層に必要とされる基本的な性質、例えば

- (1) 未発色部を発色させたり、発色部を退色させる傾向のある有機溶剤や可塑剤、油などのような物質の感熱層への浸透を防ぐこと（以下この性質を耐油性という）。
- (2) 水が付着した場合でも、保護層皮膜の溶解が起らず、水によるブロッキングなどの問題が発生しないこと（以下この性質を耐水性という）。
- (3) 保護層の影響による印字濃度の低下が少ないこと。

現できないという問題があった。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は保護層が均一な連続皮膜を形成することにより優れた耐油性を有する感熱記録材料を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、上記課題を解決するために、広範囲な材料探索を含め種々研究を続けた結果、保護層中に造膜助剤としてベンジルアルコール及び／又は2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールモノイソブチレートを含有した高分子エマルジョンを用いることで優れた耐油性を発現できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明で使用する高分子エマルジョンの例としては、ステレン・ブタジエン系ラテックス、アクリロニトリル・ブタジエン系ラテックス、ステレン・アクリル系エマルジョン、塩化ビニリデン系ラテックス等を挙げることができる。耐油性発現のためには分子量が大きいことが望ましく、またサ

一マルヘッドへのスティッキングが発生しにくいためには、ガラス転移温度が高いことが望ましい。しかしながら高分子量、高ガラス転移温度の高分子エマルジョンは最低造膜温度が高くなり、造膜性が悪くなるため、ピンホール等の塗膜欠陥が生じやすくなる。本発明では、このような樹脂に造膜助剤を添加することで、造膜温度を低下させ、均一な皮膜を形成することで耐油性の優れた保護層とすることことができた。

造膜助剤としては、ベンジルアルコール及び／又は2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレートを含有させる。造膜助剤として通常用いられるエチレングリコールのモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールのモノアルキルエーテルなどのグリコールエーテル類は造膜性改善効果は大きいものの感熱層を発色させ、地かぶりを起こすという欠点を有する。

またジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどのジカルボン酸エステル類は、保護層を塗布乾燥後も、保護層中に残存するため、感熱層の

顔料としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ケイ酸アルミニウム、シリカ、水酸化アルミニウムなどの無機顔料、でんぶん粒、小麦粉、シリコン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、フェノール樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、グアナミン・ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂などの有機合成顔料などを使用できる。

耐水性を向上させるために接着剤との併用で用いる架橋剤としては、メラミン、エポキシ化合物、グリオキザール、ジメチロールウレア、ポリアルデヒド、ジルコニウム塩などを挙げることができる。

ワックス類としては、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなどの高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、およびそのメチロール化物、ポリニチレンワックス、パラフィン

発色を阻害したり、また発色画像を退色させるといった問題がある。こうした問題の発生がなく、かつ成膜助剤としての効果が大きいものとして、ベンジルアルコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレートが有効であることを本発明者らは見出した。

本発明において、成膜助剤は、高分子エマルジョンの固体分に対し、2～40重量%、より好ましくは5～20重量%となるように含有させる。含有量が少ないと成膜性が不充分であり、また多すぎると皮膜の性質が損なわれ、耐油性が不充分となる。

本発明においては、保護層中に、本発明以外の高分子エマルジョン以外の接着剤の他、顔料、架橋剤、ワックス類などを併用することができる。

接着剤としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプン、変性デンプン、カゼイン、ゼラチン、にかわ、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどが挙げられる。

ワックス、カルナバロウ、マイクロクリスタリンワックスなどが使用できる。

本発明において、その他の感熱記録材料の構成成分としては、従来用いられているいかなるもの用いててもよい。

感熱発色層に含有させる塩基性染料としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドなどのトリアリルメタン系染料、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオランなどが挙げられる。

顔色剤は温度の上昇によって液化、ないし溶解する性質を有し、かつ上記塩基性染料と接触して呈色させる性質を有するものであればよい。

代表的な具体例としては 4-tert-ブチルフェノール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、ハイドロキノン、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイト、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸-sec-ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸トリル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエ

ーテルなどのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフル酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-(α -メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの多価金属との塩などの有機酸性物質などが挙げられる。本発明の感熱記録材料において、感熱発色層をその上に形成する支持体材料についても格別限定されるものではない。例えば、紙、顔料塗工紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルムなどを適宜使用することができる。一般には紙が好ましい。

感熱発色層形成塗液を調製するにあたっては、水を分散媒体として使用し、ボールミル、アトライター、サンドグラインダーなどの粉碎機により染料、星色剤を分散し塗液とする。

かかる塗液中には、結合剤としてデンプン類、

ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ステレン・無水マレイン酸共重合体塩、ステレン・ブタジエン共重合体エマルジョンなどを全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%使用する。

塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することは差支えない。例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料などはいずれも添加できる。

感熱発色層をさらに白くしたりするために顔料を併用してもよい。顔料としては、例えはクレー、タルク、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料、尿素-ホルマリ

ン、フェノール、エポキシ、メラミン、グアナミン・ホルマリン樹脂を用いた有機顔料などを用いることができる。

発色後の退色を防止するために保存性向上剤を添加してもよい。このような保存性向上剤としてはフェノール系の化合物が有効であり、例えは、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノールなどを挙げることができる。

ワックス類としては、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ベヘニン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウ

ムなどの高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、メチロール化脂肪酸アミド、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、カルナバロウ、マイクロクリスチリンワックスなどを挙げることができる。

感熱記録材料の感度を向上するための増感剤としては例えばパラベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ-0-クロルベンジル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、シュウ酸ジ-p-クロルベンジル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルなどを用いることができる。

本発明の感熱記録材料において、記録層および保護層の形成方法は特に限定されない。例えば塗液を塗布する方法としてはエアーナイフコーティング、ブレードコーティングなど適当な塗布装置を用いることができる。

感熱発色層は、一般に乾燥重量で2~12g/

m²の範囲となるように形成する。

保護層は、乾燥重量で0.2g/m²~6g/m²の範囲となるように形成するのが望ましい。

裏面からの油や溶剤、可塑剤の浸透を迎えたり、カールコントロールのためにバック層を設けることもできる。

さらに、必要に応じて感熱発色層の下にアンダーコート層を設けるなどの公知の諸種の手段を講ずることは何ら差支えない。

[実施例]

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

感熱発色層の形成

① 塩基性染料分散液Aの調製

3-ジ-n-ブチルアミノ-	40重量部
6-メチル-7-フェニル	
アミノフルオラン	
ポリビニルアルコール10%液	20重量部
水	40重量部

② 顔色剤分散液Bの調製

また接着剤として10%ポリビニルアルコール水溶液を用いだ。

これらの分散物および接着剤を用いて乾燥後の重量比率が

A : B : C : D : E : F : ポリビニルアルコール = 10 : 20 : 20 : 30 : 5 : 5 : 10
となるように配合し、塗液を作成した。

この塗液を50g/m²の原紙に乾燥後塗布量が7g/m²となるように塗布し乾燥することによって原紙支持体上に感熱発色層を形成した。

保護層の形成

下記配合比の高分子エマルジョンを乳化重合法により濃度45%となるように製造した。

アクリロニトリル	65部
ブチルアクリレート	30部
メタクリル酸	3部
ヒドロキシエチルメタクリレート	2部

この高分子エマルジョンの固形分に対し、ベンジルアルコールを10重量%含有させたものを高分子エマルジョンAとし、2, 2, 4-トリメチル

4, 4'-イソプロピリデンジフェノール

ポリビニルアルコール10%液
水

③ 増感剤分散液Cの調製

シュウ酸ジ-p-メチルベンジル
水
ポリビニルアルコール10%液
水

上記A~C液の調製用組成物をサンドグラインダーで平均粒径0.5μmまで別個に粉碎した。

④ 顔料分散液Dの調製

軽質炭酸カルシウム
(カリカット15、白石工業㈱)
ヘキサメタリン酸ソーダ
0.7%溶液

この組成物をカウレス分散液で分散した。

さらに分散物E、F液として、20%ステアリン酸亜鉛分散物、20%ステアリン酸アミド分散物を用意した。

-1. 3-ペンタンジオールモノイソブチレートを10重量%含有させたものを高分子エマルジョンBとして作成した。また比較のために成膜助剤無添加のものを高分子エマルジョンCとして使用した。

他に接着剤として、ポリビニルアルコール（日本合成樹、N L-05、ケン化度98.5以上）、顔料としてカオリナイトクレー（U W-90、EMC社製）、ワックス類としてステアリン亜鉛を用いて乾燥後の重量が3g／gとなるように保護層を塗工し、スーパーカレンダー掛けを行なった。

その時の各材料の配合比率、耐油性試験結果を第1表に示す。配合比率は乾燥重量比であらわす。耐油性は、松下電送機製、UF-60でベタ黒印字を行なった後、市販のサラダ油を塗布し、20℃、24時間後の消色具合を評価した。○は消色が少なく問題ないと判断できるレベルであることを、×は消色が激しく、実用的でないと判断できるレベルを示す。

〔発明の効果〕

本発明により耐油性の優れた保護層を設けた感熱記録材料の提供が可能となった。

第1表

	実施例1	実施例2	比較例1
カオリナイトクレー	40	40	40
PVA	20	20	20
ステアリン酸亜鉛	10	10	10
高分子エマルジョンA	30		
" B		30	
" C			30
耐油性	○	○	×

特許出願人 王子製紙株式会社

手続補正書（自発）

平成3年 / 月 29日

特許庁長官 植松 敏 殿

(正)

6. 補正の内容

別紙の通り

7.添付書類の目録

1. 特許請求の範囲

1通

1. 事件の表示

平成2年特許願第321125号

2. 発明の名称

感熱記録材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

名称 王子製紙株式会社

代表者 千葉一男

4. 補正命令の日付

自発

3. - 29

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

方式 小面
審査

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1種の塩基性染料と、該塩基性染料と接触して呈色し得る顎色剤とを含有する感熱発色層を設け、その上に保護層を設けた感熱記録材料において、該保護層に造膜助剤としてベンジルアルコール及び／又は2, 2', 4-トリメチル-1, 3-ベンタンジオールモノイソブチレートを含有した高分子エマルジョンを含むことを特徴とする感熱記録材料。